

Gelingt es uns so, den Strom ausländischer Studenten, der bisher regellos über unsere Hochschulen sich ergoß, bereits an der Quelle zu fassen und ihn durch geregelte Kanäle zu leiten, so werden wir damit unendlichen Segen stiften für diese ausländischen Studenten, für ihr Heimatland und für unser deutsches Volk!

Essen, Oktober 1915.

[A. 85.]

Beitrag zur Aufklärung der Natur des für Pflanzenwuchs und Untergrundbauten schädlichen Schwefels der Moorböden.

Von Dr. WILHELM THÖRNER, Osnabrück.

(Eingeg. 1./5. 1916.)

Das Vorkommen von Schwebekies in vielen Moorböden ist schon seit längerer Zeit bekannt. Die Entstehung desselben denkt man sich bekanntlich in der folgenden Weise. Sind in dem Grundwasser eines Moores — was nicht zu den Seltenheiten gehört — saures kohlensaurer Eisenoxydul und schwefelsaurer Kalk gelöst, so findet unter geeigneten Umständen durch den biologischen Prozeß der sich zersetzen und vertorfenden Pflanzenmasse eine sauerstoffentziehende und somit reduzierende Einwirkung und Umbildung der genannten Stoffe statt, als deren Endprodukt Wasserklies oder Schwebekies entsteht, der sich in dem Moore und auch in dem darunter befindlichen Sande absetzt. Dieser Moorschwebekies ist ohne jede Bedeutung, solange er, dem Einfluß des atmosphärischen Sauerstoffs entzogen, sich unter dem Grundwasserspiegel befindet. Wird aber der Moorboden, sei es zwecks Kultivierung, sei es zur Ausführung von Hoch- oder Tiefbauten umgearbeitet oder ausgeschachtet, oder wird auch nur der Grundwasserspiegel durch Drainage oder Abzugsgräben gesenkt, so treten die schädlichen Eigenschaften dieses heimtückischen Feindes der Pflanzen und Betonbauten schnell zutage. Durch die gleichzeitige Einwirkung des Luftsauerstoffs und der Feuchtigkeit wird der in feinstter Verteilung in dem Moorboden vorliegende Schwefelkies zu schwefelsaurem Eisenoxydul- und freier Schwefelsäure nach der Formel: $\text{FeS}_2 + 7\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ oxydiert. Die so entstandenen Produkte wirken nicht nur energisch abtötend auf den Pflanzenwuchs, sondern auch, wenn auch langsamer, durch Umsetzung der Kalkverbindungen des Zement- oder Kalkmörtels zerstörend auf Untergrundbauten, besonders auf Betonbauten ein. Während nun diese Oxydationsprodukte des Moorschwebekieses als Pflanzengifte schon seit längerer Zeit¹⁾ bekannt sind, wurden Beschädigungen von Untergrundbauten durch dieselben zuerst im Anfange dieses Jahrhunderts beobachtet. Eine der ersten derartigen Beobachtungen dürfte wohl die im Mai 1904 entdeckte eingreifende Zerstörung des aus Zementbeton hergestellten Hauptsammelkanals der Stadt Osnabrück sein, welche ich in der Chemiker-Zeitung²⁾ ausführlich beschrieben habe³⁾. Infolge dieser hier gemachten Beobachtungen und Erfahrungen wurden in den folgenden Jahren dem hiesigen chemisch-technischen Laboratorium zahlreiche Moor- oder sonstige Bodenproben zur Feststellung ihres Verhaltens in bautechnischer Beziehung überwiesen. Eine kurze Schilderung der bei diesen Untersuchungen erhaltenen Resultate und gemachten Beobachtungen wird vielleicht auch jetzt noch für weitere Kreise nicht ohne Interesse sein.

¹⁾ Dr. C. von Seelhorst, Acker- und Wiesenbau auf Moorböden.

²⁾ Siehe auch: Deutsche Bauzeitung 1908, Nr. 68, 69, 74 und 76.

³⁾ In den „Mitteilungen des Vereins zur Förderung der Moorkulturen im Deutschen Reiche“ 1908, Nr. 2, ist auf eine ähnliche Zerstörung von in Moorboden verlegten Zementröhren hingewiesen. In den letzten Jahren haben mir auch noch einige analoge, teilweise recht weitgehende Zerstörungen großer Betonbauten zur Untersuchung und Begutachtung vorgelegen. Leider war es nicht erlaubt, auch die sehr interessanten Resultate dieser Arbeiten zu veröffentlichen.

In den Bodenproben kommt der Schwefel in zwei verschiedenen Formen vor, nämlich 1. als unschädlicher Schwebel in Gestalt von besonders schwefelsauren Kalk- und Magnesiasalzen und 2. als der gefürchtete sog. reaktionsfähige Schwefel. Letzterer kann in den Moorboden nicht allein als Schwebekies, sondern, wie wir weiter unten sehen werden, auch im freien Zustand und wahrscheinlich auch noch in organischer Bindung vorliegen. Zur Trennung und quantitativen Bestimmung dieser beiden Schwefelformen werden abgewogene Mengen von 10—20 g der frischen feuchten Bodenproben — der Feuchtigkeitsgehalt wird in besonderen Proben durch Trocknen bei 110° im Kohlensäurestrom bestimmt — in bedecktem Erlenmeyerkolben mit 50—100 ccm 5%iger Salzsäure 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, dann schnell abfiltriert, mit heißer 5%iger Salzsäure bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion ausgewaschen und in dem klaren Filtrat in bekannter Weise die lösliche sog. unschädliche Gips- usw. Schwebelsäure bestimmt. Enthält das Filtrat viel organische Substanz gelöst, was an der mehr oder weniger gelben Farbe desselben zu erkennen ist, so ist ein Eindampfen der Lösung nach dem Neutralisieren in einer Platinschale mit nachfolgendem Glühen und Verbrennen der organischen Substanzen erforderlich, da sonst die Resultate leicht zu niedrig ausfallen. Der Filterrückstand wird dann in den Erlenmeyerkolben zurückgebracht, durch Königswasser oder durch chlorsaures Kali und Salzsäure unter Erwärmung oxydiert, filtriert, ausgewaschen und im Filtrat, stets nach dem vorangegangenen Neutralisieren, Eindampfen und Verbrennen der organischen Substanz durch Glühen in einer Platinschale, die Menge des gefürchteten sog. reaktionsfähigen Schwefels bestimmt.

Die reaktionsfähigen und besonders die freien Schwefel enthaltenden Moore zeigen im frischen, feuchten Zustande häufig einen schwachen Geruch nach Schwefelwasserstoff und wohl stets eine schwach saure Reaktion, hervorgerufen durch die fast immer in den Grundwässern der Moore vorhandene Humussäure und freie Kohlensäure. Diese schwachsäure Reaktion verstärkt sich aber an der Luft durch die schon nach wenigen Tagen eintretende Oxydation des Moorschwebekieses bedeutend. Wie schnell und energisch diese Schwebekiesoxydation selbst in Moorbodenproben, die sich in verschlossenen Gläsern befanden, welche nur ab und zu zur Entnahme von Proben geöffnet wurden, einsetzt, mögen die folgenden Beobachtungen zeigen. Die angegebenen Werte sind auf Trockensubstanz berechnet.

Moorproben aus der Nähe des Hauptsammelkanals in Osnabrück	Art des Schwefels	Untersucht:		
		direkt	Nach 85 Tagen	Nach 120 Tagen
Entnommen aus 1,5—1,8 m Tiefe	In HCl lösliche SO ₃	0,62%	2,95%	10,20%
	Reaktionsfähiger S	5,38 „	3,88 „	0,73 „
	Entsprechend SO ₃	13,50 „	9,70 „	1,82 „
	„ FeS ₂	10,10 „	7,30 „	1,37 „
Entnommen aus 2,0—2,3 m Tiefe	In HCl lösliche SO ₃	0,25 „	6,00 „	23,40 „
	Reaktionsfähiger S	9,64 „	7,75 „	0,40 „
	Entsprechend SO ₃	24,10 „	19,40 „	1,00 „
	„ FeS ₂	18,10 „	14,53 „	0,75 „
Entnommen aus 2,5—2,7 m Tiefe	In HCl lösliche SO ₃	0,17 „	3,10 „	7,78 „
	Reaktionsfähiger S	4,30 „	3,10 „	1,17 „
	Entsprechend SO ₃	10,75 „	7,80 „	2,92 „
	„ FeS ₂	8,06 „	5,80 „	2,20 „

Die sauren Oxydationsprodukte des Schwefelkieses: schwefelsaures Eisenoxydul und freie Schwefelsäure gelangen nun direkt oder auch mit dem Grundwasser an die Untergrundbauten und beginnen hier ihr Zerstörungswerk. Das schwefelsaure Eisenoxydul setzt sich mit dem Kalkhydrat und langsam auch mit dem kohlensauren Kalk des Zementmörtels um, in dem unter Freiwerden von Kohlensäure und unter Abscheidung von Eisenoxydulverbindungen schwefelsaurer Kalk gebildet wird. Die freie Schwefelsäure verwandelt in gleicher Weise Kalkhydrat und kohlensauren Kalk in die entsprechenden schwefelsauren Salze, geht dann aber im Laufe der Zeit in ihrer energisch zersetzen Wirkung noch weiter und greift auch noch den kieselsauren

Kalk und die Tonverbindungen des Zementmörtels an, dieselben in eine weiche Masse verwandelnd. Das in den Poren und Fugen der Betonmasse bei dieser Umsetzung ausgeschiedene Eisenoxydulhydrat wird nun nach und nach durch die Einwirkung des Luftsauerstoffs zu Eisenoxydverbindungen weiter oxydiert. Hierbei, wie auch bei der Umwandlung des Kalkhydrats in schwefelsauren Kalk tritt aber eine wenn auch nur geringe Volumvergrößerung ein, welche, noch unterstützt durch das Entweichen der bei dem Umsetzungsprozeß freiwerdenden Kohlensäure, ein zwar langsames, aber auch um so verderblicheres Auseinanderstreifen der Betonmasse im Gefolge hat. Durch das mit dem Grundwasserstrom zwar langsam aber stetig sich erneuernde Grundwasser wird nach und nach der gebildete Gips gelöst, saure Grundwasser treten an seine Stelle und dringen durch die beim ersten Zersetzungssprozeß gebildeten Risse und Sprünge zu tiefer liegenden Poren der Betonmasse ein und wiederholen hier das oben beschriebene Spiel der chemischen Zersetzung, bis im Laufe der Zeit, langsam zwar, aber auch unaufhaltsam die ganze Betonmasse der Zerstörung anheim gefallen ist. Diese zerstörende Kraft der Oxydationsprodukte des Moorschwefelkieses wird noch durch den Umstand wesentlich erhöht, daß dieselben sich aus dem schwefelkieshaltigen Boden durch Vermittlung des schwankenden Grundwassers, sowie des in den Boden eindringenden sauerstoffhaltigen Meteorwassers und des Erdreich durchdringenden Luftsauerstoffs stetig neu bilden und ersetzen und so gleichsam im status nascendi auf die porösen Betonmassen einzuwirken vermögen. Es ist hierdurch auch leicht erklärliech, warum diese Zerstörungserscheinungen an den Betonbauten sich gerade in der Höhe des schwankenden Grundwasserstandes am ehesten und stärksten zeigen müssen; denn eben durch diese Grundwasserschwankungen wird die atmosphärische Luft gezwungen, bald in den Erdboden einzudringen, bald sich daraus zu entfernen und hierdurch dem Luftsauerstoff Gelegenheit zur Ausübung seiner energischen Oxydationskraft auf den Moorschwefelkies besonders in der genannten Zone geboten.

Unter den vielen im hiesigen Laboratorium untersuchten Moorböden fanden sich nun verschiedene besonders aus der Nähe des Meeres stammende, die bei einem verhältnismäßig hohen Gehalt an reaktionsfähigem Schwefel doch bei einer künstlich bewirkten feuchten Oxydation an der Luft nur ein sehr langsames Auftreten von freier Schwefelsäure zeigten. Eine genaue und vollständige Analyse von dreien dieser Moorproben ergab auf Trockensubstanz berechnet folgende chemische Zusammensetzung:

	Moorprobe Nr. 25	Moorprobe Nr. 67	Moorprobe Nr. 140
Sand und Kieselsäure . .	8,00%	6,00%	3,10%
Tonerde	0,10 „	2,30 „	1,40 „
Eisenoxyd	0,10 „	0,30 „	0,20 „
Schwefelsaurer Kalk . .	1,96 „	5,80 „	4,75 „
Schwefelsäure Magnesia .	—	0,90 „	—
Kohlensaurer Kalk . . .	1,05 „	—	2,10 „
Kohlensäure Magnesia . .	2,79 „	2,70 „	2,90 „
Reaktionsfähiger Schwefel . . .	2,30 „	6,40 „	6,35 „
Organische Substanz . . .	83,70 „	75,60 „	79,20 „

Versuchen wir, aus diesen Analysenwerten den vorhandenen Schwefelkiesgehalt zu berechnen, so finden wir sofort, daß die zur Verfügung stehenden geringen Mengen von Eisenoxyd zur Bindung des reaktionsfähigen Schwefels bei weitem nicht ausreichen. Es war nun von großem Interesse, zu ermitteln, in welcher Form der reaktionsfähige Schwefel in diesen Bodenproben vorliege, ob in freiem Zustande etwa in den Pflanzenfasern oder Zellen aufgespeichert oder vielleicht in organischer Bindung. Zu diesem Zweck wurden die schwefelhaltigen Moorproben unter Einhaltung verschiedenartiger Versuchsbedingungen: 1. mit absolutem Alkohol, 2. mit Chloroform und 3. mit Benzol, ferner auch noch 4. mit schwach essigsäurem Alkohol und 5. schwach alkalischem Alkohol wiederholt am Rückflußkübler auf dem Wasser-

bade ausgezogen. Die Auszüge wurden abfiltriert, die Filterrückstände mit den gleichen Lösungsmitteln ausgewaschen und die Auszüge zur langsamen Verdunstung zur Seite gestellt. In allen diesen Trockenrückständen konnte, neben einer Art von Erdwachs, Schwefel nachgewiesen, und in einigen Chloroformauszügen konnten sogar schöne gelbe Schwefelkristalle direkt erkannt werden. Zur quantitativen Bestimmung des ausgezogenen Schwefels wurden die Rückstände mit Königswasser oxydiert, alkalisch gemacht, getrocknet und verascht; die Asche wurde mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und in der Lösung durch Chlorbarium die vorhandene Schwefelsäure gefällt und gewogen. Es wurden aber nur verhältnismäßig geringe Schwefelmengen, nämlich bis zu 2,2% gefunden.

Da in den Abdunstungsrückständen der Chloroformauszüge Schwefel in Kristalle gefunden wurde, so kann wohl mit Sicherheit angenommen werden, daß dieser Schwefel in Substanz in den Moorböden vorgelegen haben muß, denn eine Umsetzung von organischen Schwefelverbindungen durch die einfache Einwirkung des Chloroforms ist wohl ausgeschlossen. Auch gelang es mir, bei der mikroskopischen Durchmusterung einiger Moorproben vereinzelte gelbe amorphe Gebilde zu beobachten, die besonders unter der Wirkung des polarisierten Lichts eine auffallende Ähnlichkeit mit feinst zerriebenen Schwefelteilchen aufwiesen.

Aus den Resultaten dieser verschiedenen Versuche muß der Schluß gezogen werden, daß in vielen Moorböden neben dem Schwefelkies wenigstens ein Teil des Schwefels in Substanz und der Rest vielleicht in organischer Bindung vorliegt. Daß es nicht gelungen ist, denselben vollständig daraus zu isolieren, hat vielleicht darin seinen Grund, daß der Schwefel in den Pflanzenzellen fest eingeschlossen ist, und das umgebende Zellgewebe den angewendeten Lösungsmitteln nicht genügenden Durchgang gestattet, um den Schwefel vollständig in Lösung zu bringen. Vielleicht gelingt es, durch eine längere Einwirkung in der Kälte oder durch eine kürzere in der Wärme unter Druck oder zeitweiliger Luftverdünnung eine bessere Diffusion der Lösungsmittel durch die Zellwandungen zu erzielen und so zu größeren Schwefelausbeuten zu gelangen. Wegen Mangel an Material und an Zeit konnte ich diese interessanten Untersuchungen derzeit leider nicht fortsetzen.

Die Entstehung dieses freien Schwefels in den Moorböden können wir uns in der folgenden Weise denken. Die in dem Grundwasser und in den vertorfenden Pflanzenresten enthaltenden schwefelhaltigen Eiweißkörper sowohl pflanzlicher, wie auch tierischer Gebilde, sowie auch etwa vorhandene Sulfate und Sulfite werden bei dem reduzierenden biologischen Prozeß der Vertorfung, vielleicht noch unter Mitwirkung von Bakterien, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt. Der so gebildete Schwefelwasserstoff wird dann weiter unter Mitwirkung der bekannten Schwefelbakterien, besonders der Beggiatoa- und Thiothrixarten oder auch durch den Sauerstoffgehalt des Grundwassers unter Bildung von Wasser und Abscheidung von Schwefel zersetzt. Der so gebildete Schwefel wird im ersten Falle direkt in den Zellen der Fadenbakterien aufgespeichert. Ich will hierzu nicht unerwähnt lassen, daß ich in einem schwefelwasserstoffhaltigen Grundwasser aus der Nähe von freiem Schwefel führenden Moorböden große Ablagerungen von Beggiatoa alba fand, aus deren Zellen nach dem Trocknen 10,5% freier Schwefel isoliert werden konnten. Ausgeschlossen ist es aber auch nicht, daß bei diesem noch nicht vollständig aufgeklärten Vertorfungsprozesse noch andere vielleicht rein chemische Umsetzungen mitwirken, als deren Endprodukt direkt Schwefel reduziert wird, der sich dann bei Abwesenheit von Eisenverbindungen als freier Schwefel in dem Moorboden ablagent.

Der Schwefelwasserstoff bzw. der freie Schwefel kann auch direkt ohne Mitwirkung eines biologischen Prozesses aus vorhandenem Schwefelkies gebildet werden und zwar in der folgenden Weise⁴⁾. Die freie Kohlensäure, welche in

⁴⁾ Diese Theorie ist von A. Gärtner, J. König, L. Daraaksi und E. Volny aufgestellt und später von Klut experimentell erwiesen worden.

vielen Grundwässern und wohl in allen Moorwässern vorhanden ist, verwandelt, vielleicht unter Mitwirkung des Drucks der darüber lagernden Erdschichten, den Schwefelkies in Ferro bicarbonat, Schwefel und Schwefelwasserstoff nach der Gleichung: $\text{FeS}_2 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{HCO}_3)_2 + \text{S} + \text{H}_2\text{S}$. Der so gebildete Schwefelwasserstoff wird dann durch den vorhandenen Sauerstoff weiter in bekannter Weise zersetzt in Wasser und freien Schwefel oder bei Gegenwart von häufig im Grundwasser vorhandenen salpetersauren oder salpetrigsauren Salzen in freien Schwefel und Ammoniak: $\text{N}_2\text{O}_5 + 8\text{H}_2\text{S} = 2\text{NH}_3 + 8\text{S} + 5\text{H}_2\text{O}$.

Wenn nun auch durch meine zahlreichen Beobachtungen mit Sicherheit festgestellt ist, daß eine so energische Oxydation dieses freien Schwefels, bzw. der organischen Schwefelverbindungen der Moorböden durch die Einwirkung des Luftsauerstoffs, wie dies vom Moorschwefelkies schon länger bekannt ist, nicht stattfindet, so ist hierdurch aber durchaus noch nicht erwiesen, daß eine langsame Oxydation des Schwefels nicht doch von statten geht. Daß aber eine solche Oxydation des Schwefels langsam aber sicher in der Tat vor sich geht, mögen die Resultate der Analysen von zwei Moorböden, welche in verschlossenen Glasgefäßen, die nur ab und zu geöffnet wurden, 8 Monate im Laboratorium aufbewahrt waren, erweisen.

	Moorbodenprobe A		Moorbodenprobe B	
	direkt untersucht	nach 8 Monat. untersucht	direkt untersucht	nach 8 Monat. untersucht
Kieselsäure und Sand	6,0%	5,7%	3,1 %	3,7%
Tonerde	2,3 "	2,1 "	1,4 "	1,3 "
Eisenoxyd	0,3 "	0,3 "	0,2 "	0,2 "
Schwefelsaurer Kalk	5,8 "	5,4 "	4,75 "	7,6 "
Schwefelsaure Magnesia	0,9 "	4,6 "	0,0 "	4,2 "
Kohlensaurer Kalk	0,0 "	0,0 "	2,1 "	0,0 "
Kohlensaure Magnesia	2,7 "	0,0 "	2,9 "	0,0 "
Freie Schwefelsäure bzw. gebunden an Eisen und Tonerde	0,0 "	6,8 "	0,0 "	4,4 "
Reaktionsfähiger Schwefel	6,4 "	2,7 "	6,3 "	2,6 "
Organisches und Feuchtigkeit	75,6 "	72,4 "	79,25 "	76,0 "

Der bei dieser Oxydation des Schwefels verlaufende Vorgang ist in stichhaltiger Weise noch nicht aufgeklärt worden. Nach den Untersuchungen von W i n o g r a d s k y und anderen Forschern sollen verschiedene Bakterienarten imstande sein, den Schwefelwasserstoff bzw. den daraus abgeschiedenen freien Schwefel direkt zu Schwefelsäure zu oxydieren. Baurat B r e d t s c h e i d e r⁵⁾ nimmt nach den im technischen Laboratorium in Charlottenburg gemachten Beobachtungen an, daß der in feinster Zerteilung vorliegende Schwefel durch die Einwirkung von Luftsauerstoff und Wasser direkt und ohne Mitwirkung von Bakterien zu Schwefelsäure oxydiert wird. Auch viele Chemiker werden schon die Beobachtung gemacht haben, daß sich in mit Schwefelwasserstoffwasser teilweise gefüllten Flaschen nach längerem Stehen neben dem ausgeschiedenen feinst zerteilten Schwefel auch in geringer Menge Schwefelsäure gebildet hatte. Um nun den bei dieser Schwefeloxydation verlaufenden Vorgang näher zu studieren, habe ich die folgenden Versuche angestellt.

Von in denkbar feinster Zerteilung vorliegenden Schwefelproben, hergestellt: a) durch Abscheidung mittels Salzsäure aus Schwefelammonium, b) ebenso aus Schwefelkalium und c) durch anhaltendes Zerreissen von Schwefelblüte, wurden je geringe Mengen 1. gemischt mit Cellulose, 2. vermischt mit feiner Torfmasse, 3. vermischt mit reinem Normalsand und 4. ohne Zusatz auf 12 Filter gebracht und diese zunächst mit heißer verdünnter Salzsäure und hierauf mit destilliertem Wasser ausgewaschen, bis jede Spur einer Salzsäure- und besonders Schwefelsäurerreaktion verschwunden war. Dann wurden die Trichter mit den Filtern auf reine Reagensröhren gestellt und der Filterinhalt mit 10 ccm destilliertem Wasser übergossen. Nach einer Weile, wenn das Wasser durchgelaufen war, wurde es auf die Filter zurückgegossen und dieses Zurückgießen unter zeitweiligem

⁵⁾ Gesundheitsingenieur 32, Nr. 18 u. 21 [1909]. Diese Abhandlung wurde mir erst nach Abschluß meiner Versuche bekannt.

Ersatz des verdunsteten Wassers täglich 8—12mal wiederholt, so daß die Filter dauernd feucht blieben. Nach 15 bis 30 Tagen wurden die klaren Filtrate auf entstandene Schwefelsäure geprüft. Es wurde bei allen Versuchen eine mehr oder weniger starke Reaktion auf Schwefelsäure gefunden, die bei den mit Schwefelblüte angestellten Versuchen am schwächsten war. Die Versuche wurden sowohl gleich mit frischen Wassermengen, wie auch zu verschiedenen Jahreszeiten mit neuen Filterfüllungen wiederholt und ergaben immer je nach ihrer Dauer schwächere oder stärkere Reaktionen auf Schwefelsäure. Die stärksten Schwefeloxydationen wurden bei Gegenwart von Torfmull und Sand beobachtet.

Gleichzeitig mit diesen Versuchen wurden von den gleichen Schwefelproben a, b und c kleine Mengen in 300 ccm Kolben gebracht, mit 25 ccm destilliertem Wasser und teilweise auch mit etwas reiner Cellulose bzw. Torfmull versetzt. Die mit Sauerstoff gefüllten Kolben wurden mit guten Korkstopfen verschlossen und unter zeitweiligem, halbstündigem Umschütteln mittels eines Schüttelapparats sich selbst überlassen. Nach 8 Tagen konnte in den Filtraten dieser Versuche noch keine Schwefelsäure nachgewiesen werden. Diese Versuche wurden in den wärmeren Sommermonaten unter Füllung der Kolben mit häufig erneuter atmosphärischer Luft nochmals wiederholt; aber auch jetzt waren nach fünfwöchentlicher Andauer nur Spuren von Schwefelsäure nachzuweisen.

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich die interessante Tatsache, daß bei den Versuchen, welche unter andauernder langsamer Verdunstung des Wassers auf offenen Filtern an der Luft angestellt waren, sich Schwefelsäure gebildet hatte, während bei den unter Anwendung derselben Substanzen, aber in verschlossenen und mit Sauerstoff oder Luft gefüllten Kolben ausgeführten Versuchen keine oder doch nur eine Spur von Schwefelsäure entstanden war.

Diese direkte Oxydation des Schwefels auf den feuchten Filtern zu Schwefelsäure ist vielleicht wie folgt zu erklären. Bei der sich dauernd wiederholenden Verdunstung des Wassers auf den offenen, mit feinsten Schwefelteilchen beschickten Filtern werden wie bei der Verdunstung von Wasser überhaupt in geringer Menge Ozon, Wasserstoffsuperoxyd und salpetrige Säure gebildet, und diese wirken dann, und zwar im Augenblick des Entstehens, oxydierend auf die feuchten Schwefelpartikelchen ein. Da aber eine solche Verdunstung des Wassers und somit Bildung von diesen die Oxydation befördern den Substanzen in den verschlossenen Glaskolben natürlich ausgeschlossen war, so konnte hier auch keine Schwefelsäure gebildet werden.

Es war nun nicht ohne Interesse, die Einwirkung der genannten Oxydationsmittel auf freien Schwefel genauer zu studieren. Zu diesem Zweck wurden die folgenden Versuche angestellt:

1. In einem geräumigen Reagensrohr wurde feinst zerteilter Schwefel in destilliertem Wasser suspendiert und täglich dreimal 5 Minuten ozonhaltige Luft durchgeleitet. Nach drei Tagen war in dem Filtrat eine deutliche Schwefelsäurereaktion zu erkennen. Eine Wiederholung des Versuchs ergab ein gleiches Resultat, und bei der Einleitung von ozonierte Sauerstoff statt Luft war die Schwefelsäurereaktion noch verstärkt.

2. Feinst zerteilter Schwefel wurde in einem verschlossenen Reagensrohr mit 10 ccm einer 3%igen und beim zweiten Versuch mit einer 6%igen wässrigen Lösung von chemisch reinem Wasserstoffsuperoxyd häufig durchschüttelt. Nach 4 Tagen waren in den Filtraten deutliche Reaktionen auf Schwefelsäure zu erkennen.

3. In gleicher Weise wurde gefällter Schwefel mit einer etwa 3%igen wässrigen Lösung von Kaliumnitrit, der 2 Tropfen Essigsäure zugefügt waren, behandelt. Auch hier konnte nach viertägiger Einwirkung eine schwache Bildung von Schwefelsäure erkannt werden.

Diese Versuche zeigen, daß durch Einwirkung der in Frage kommenden Reagenzien eine wenn auch nur langsame Oxydation des freien Schwefels in der Kälte stattfindet. Bei diesen Versuchen wirkten aber die Oxydationsmittel im schon fertig gebildeten Zustande und nicht wie bei den Filterversuchen im Status nascendi, wo bekanntlich die che-

mische Energie eine bedeutend stärkere ist, auf den Schwefel ein. Es bieb daher noch von Interesse, die Oxydationsmittel auch im Augenblick des Entstehens auf den freien Schwefel einwirken zu lassen. Da nun bei der Elektrolyse des Wassers bekanntlich sowohl Ozon, wie auch Wasserstoffsuperoxyd in geringer Menge neben Sauerstoff und Wasserstoff, den Bestandteilen des Wassers, gebildet werden, so führte ich noch die folgende Versuchsreihe aus. In einen einfachen kleinen mit Platinelektroden versehenen und durch fließendes Wasser dauernd gekühlten elektrolytischen Zersetzungssapparat wurde der feinst zerteilte Schwefel in destilliertem Wasser suspendiert und ab und zu mit einem Thermometer aufgerührt. Nun wurde der elektrische Strom eingeschaltet und zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit tropfenweise eine Lösung beim

1. Versuch von schwefelsäurefreiem Kalisalpeter,	
2. " "	Chlorammonium,
3. " "	Chlornatrium,
4. " "	Chlorcalcium,
5. " "	Soda,
6. " "	Kalihydrat,
7. " "	essigsaurem Natron,
8. " "	Eisenchlorid

unter Umrühen hinzugefügt, bis das eingeschaltete Ampermeter annähernd 1,0 Ampere Stromstärke anzeigte. Die Temperatur im Zersetzungssapparat stieg bei den Versuchen trotz der Kühlung ziemlich schnell auf 65—70°. Genau nach 15 Minuten wurden die Versuche unterbrochen. In allen Fällen besonders bei den Versuchen 2, 3, 4, 5 und 6 zeigten die Filtrate jetzt eine starke Reaktion auf Schwefelsäure. Diese Resultate bestätigen meine Vermutung, daß die in fragestehenden Oxydationsmittel und wohl auch der Sauerstoff selbst im Augenblick des Entstehens sehr energisch oxydierend auf den freien Schwefel einzuwirken vermögen. Wäre es möglich gewesen die Temperatur im elektrischen Zersetzungssapparat niedriger zu halten und dadurch die Bildung von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd zu erhöhen, so wäre sicherlich auch die Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure eine noch größere gewesen.

Eine ähnliche, wenn auch langsamere, Verdunstung wie bei dem Wasser der beschriebenen Versuche auf den offenen Filtern muß aber auch bei dem den porösen und von der atmosphärischen Luft durchströmten Erdboden durchsickernden Meteorwasser, welches selbst schon geringe Mengen von Ozon, Wasserstoffsuperoxyd und salpetrige Säure enthält, stattfinden. Und so sind auch hier in unmittelbarer Nähe des in dem umgearbeiteten oder sonst trocken gelegten Moorböden enthaltenen freien Schwefels die Bedingungen zur direkten Oxydation desselben zu Schwefelsäure ohne Mitwirkung von Organismen gegeben. Als verstärkend kann dabei noch der Umstand angesehen werden, daß auch

hier im Erdboden die Verbindungen im Status nascendi auf den Schwefel einzuwirken vermögen. Daß neben diesem rein chemischen Oxydationsprozeß aber auch noch eine bakteriologische Schwefeloxydation stattfinden kann, ist nicht ausgeschlossen.

Zum Schluß muß ich noch bemerken, daß der größte Teil der im vorstehenden beschriebenen Versuche und Beobachtungen schon vor etwa 8 Jahren angestellt und gemacht wurden. Im Jahre 1911 war ich dann aus Gesundheitsrücksichten gezwungen, mein chemisch-technisches Laboratorium aufzugeben. Erst jetzt finde ich Gelegenheit, die noch rückständigen Arbeiten aus den letzten Jahren meiner öffentlichen analytischen Tätigkeit in meinem Privatlaboratorium abzuschließen und zu veröffentlichen. Da mir aber jetzt als Privatchemiker nur noch eine kleine Nachschlageliteratur zur Verfügung steht, so ist es nicht ausgeschlossen, daß inzwischen erschienene Veröffentlichungen ähnlichen Inhalts mir unbekannt geblieben sind. Sollte dies der Fall sein, so mag die vorstehende Arbeit als Ergänzung oder Bestätigung derselben dienen.

Zusammenfassung:

Der für Pflanzenwuchs und Untergrundbauten gefährliche, sog. reaktionsfähige Schwefel kommt in den Moorböden nicht nur als Schwefelkies, sondern auch in freiem Zustande und vielleicht auch in organischer Bindung vor. Dieser reaktionsfähige Schwefel ist ganz unschädlicher Natur, solange er sich in den Mooren unter dem Grundwasserspiegel befindet. Wird aber der Moorboden umgearbeitet, ausgeschachtet, oder der Grundwasserstand gesenkt, so tritt, hervorgerufen durch die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft und der Feuchtigkeit, eine Oxydation des reaktionsfähigen Schwefels ein. Diese verläuft beim Schwefelkies bekanntlich ziemlich energisch, indem Eisenvitriol und Schwefelsäure gebildet werden, beim freien Schwefel langsamer unter direkter Bildung von Schwefelsäure. Die so entstandenen Oxydationsprodukte wirken dann energisch zerstörend nicht nur auf den Pflanzenwuchs, sondern auch auf den Kalk- und Zementmörtel der Untergrund- und besonders Betonbauten ein. — In Sand, Torffaser oder dgl. verteilter feinster Schwefel wird durch eine andauernde Wasserverdunstung an der Luft langsam zu Schwefelsäure oxydiert. Diese Oxydation wird sehr wahrscheinlich hervorgerufen durch die bei der Wasserverdunstung entstehenden Oxydationsmittel: Ozon, Wasserstoffsuperoxyd und salpetrige Säure. Ähnliche Verhältnisse liegen aber auch bei dem ausgeschachteten und von der atmosphärischen Luft durchströmten, schwefelhaltigen feuchten Moorboden vor. Durch die Einwirkung von Ozon, Wasserstoffsuperoxyd und Sauerstoff im Augenblick des Entstehens wird in Wasser suspendierter feinster Schwefel energisch zu Schwefelsäure oxydiert.

[A. 70.]